



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 198 38 800 C 1

⑤① Int. Cl.⁷:
H 01 M 2/16
B 01 D 39/08

②① Aktenzeichen: 198 38 800.4-45
②② Anmeldetag: 26. 8. 1998
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 3. 2000

DE 198 38 800 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑥⑥ Innere Priorität:
198 20 229. 6 06. 05. 1998

⑦③ Patentinhaber:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦④ Vertreter:
Leonhard Olgemöller Fricke, 80331 München

⑦② Erfinder:
Berger, Thomas, 76327 Pfinztal, DE; Piepke, Angela,
72555 Metzingen, DE

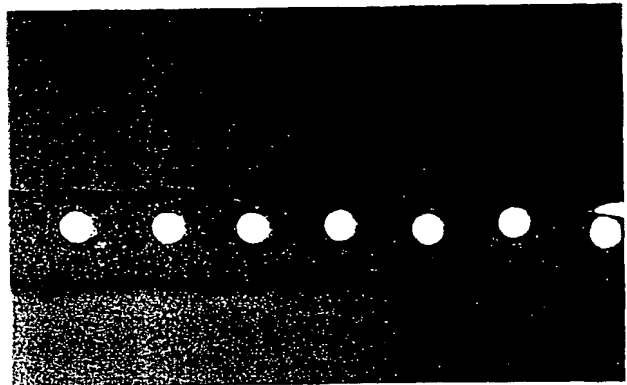
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 44 46 533 C1
DE-PS 2 56 401
DE-PS 89 980
DE-PS 76 704
DE 26 10 116 A1
DE 25 06 891 A1
EP 07 66 326 A1

Verfahren technische Berichte 1954 H.1237 vom
6.9.54 S.1415/1416;

⑤④ Batterieseparator auf Basis von keramisch beschichtetem Trägermaterial

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft einen Separator zum
Trennen unterschiedlicher physikalisch-chemischer oder
elektrischer Kompartimente, gekennzeichnet durch ein
flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes
Substrat, das mit einer offene Poren aufweisenden Be-
schichtung aus einem chemisch inerten, elektrisch isolie-
renden Material versehen ist. Der Separator ist z. B. in
Batterien, in der Filtertechnik und in der Isolationstechnik
einsetzbar.



DE 198 38 800 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Separator, der zur Anwendung in Batterien geeignet ist. Ein Separator ist ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionen-durchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel. Er soll z. B. in Batterien die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren. Außerdem muß er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer von Batterie-Zellen.

Die Entwicklung einer wiederaufladbaren Batterie mit Lithium-Elektrode (negative Masse) ist wünschenswert. Hierfür eignen sich jedoch käufliche Separatoren nicht. In Batterien werden derzeit folgende Separatoren eingesetzt:

Celgard®; microporöse Folie aus PP

Vliese oder Gewebe aus PP, Glasfaser oder dergleichen Fest- oder Polymerelektrolyte (mit Isoliereigenschaften) Aluminiumoxidpapier.

Solche Separatoren sind ungeeignet, weil sie entweder chemisch oder mechanisch nicht beständig sind, was zu Kurzschlüssen führt.

Das System $\text{Li/LiAlCl}_4 \cdot x \text{SO}_2/\text{LiCoO}_2$ besteht aus einer Lithiumkobaltdioxid-Elektrode (positive Masse), in die Lithiumionen reversibel ein- und ausgelagert werden können (Interkalationselektrode). Bei der Ladung des Systems werden die Lithiumionen aus der Interkalationselektrode ausgelagert und metallisch, im allgemeinen dendritisch, auf einem Ableiter (negative Masse) abgeschieden.

Als Separator für dieses System war bisher nur Aluminiumoxidpapier verwendbar, da die Elektrolytlösung bzw. die bei der Überladereaktion produzierten Stoffe sehr aggressiv sind und mit den Kunststoffseparatoren reagieren.

Fest- oder Polymerelektrolyte haben eine wesentlich geringere Leitfähigkeit als die eingesetzten Elektrolytlösungen. Sie eignen sich deshalb nicht für die Herstellung von Hochleistungsbatterien.

Aluminiumoxidpapier ist spröde und nicht immer in der Lage, das Durchwachsen von Lithiumdendriten zu verhindern. Durch die Verwendung von Aluminiumoxidpapier ist eine flache Bauform vorgegeben, da es nicht biegsam ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Batterie-Separator bereitzustellen, der eine hohe Ionendurchlässigkeit, Stabilität gegenüber den eingesetzten Chemikalien sowie mechanische Stabilität und Flexibilität aufweist. Bevorzugt verhindert er wirksam das Auftreten von Kurzschlüssen beim Aufladen von Batterien. Der Separator sollte insbesondere auch für den Einsatz in Hochleistungsbatterien geeignet sein.

Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung eines Batterie-Separators gelöst, der ein flächiges, biegsames, mit einer Vielzahl durchgängiger Öffnungen versehenes Substrat und auf diesem eine die Öffnungen des Substrates schließende, poröse Beschichtung aus einem elektrisch isolierenden, keramischen Material umfaßt. Als Substrat eignen sich Metalle und Legierungen, aber auch Nichtmetalle wie beispielsweise Kunststoffe, Glas und Kohlefaser, sofern sie durchgängige Öffnungen besitzen und biegsam sind.

Selbstverständlich kann das Substrat aus einer Kombination der genannten Materialien bestehen. Durchgängige Öffnungen und Biegsamkeit kann man beispielsweise dadurch erzielen, daß man textile Flachsubstrate wie Gewebe, Gewirke, Gelege (Filze, Vliese) verwendet. Unter "textil" soll hier die Verwendung von Fäden, Fasern, (ggf. sehr) dünnen, gut biegbaren Drähten oder dergleichen verstanden werden. Weiterhin können Lochbleche, Streckmetalle und derglei-

chen verwendet werden. Die offene Fläche des Substrats wird den Anforderungen entsprechend gewählt, ist aber im allgemeinen nicht kritisch.

Als chemisch inerte, elektrisch isolierende Beschichtungen sind Keramiken gut geeignet, beispielsweise binäre Oxide oder ternäre Oxide entsprechend der Formel $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$. Insbesondere finden Oxide der III. und IV. Haupt- und Nebengruppe und deren Mischungen Verwendung. Die Porosität der Beschichtung kann in einem breiten Bereich variieren. Sie beträgt bevorzugt 20 bis 60%, stärker bevorzugt 25 bis 50% und ganz besonders bevorzugt beträgt sie 30 bis 40%. Die Porengröße im keramischen Material kann ebenfalls variieren und liegt bevorzugt im Bereich von etwa 10 bis 100 nm.

Der erfindungsgemäße Separator ist insbesondere für sekundäre (wiederaufladbare) Lithium-Batterien geeignet. Er ist allerdings nicht auf derartige Batterien beschränkt, sondern kann auch beispielsweise in Systemen wie NiMeH/NiCd/Bleiakku/etc. eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße Separator genügt allen Anforderungen der genannten Systeme. Er ist flexibel, ionendurchlässig, mechanisch stabil und chemisch inert. Durch Anpassung der Ausgangsmaterialien oder durch Nachbehandlung der keramischen Schicht kann verschiedenen chemischen und technischen Ansprüchen Rechnung getragen werden. So kann beispielsweise durch Nachbehandlung oder durch Umsetzung mit entsprechenden chemischen Gruppen, die dem Fachmann bekannt sind, eine hydrophile oder hydrophobe Beschichtung erzeugt werden. Als Beschichtungsverfahren einsetzbar sind neben dem im untenstehenden Beispiel dargestellten Tauchverfahren auch Beschichtungen durch elektrophoretische Abscheidung, Sprühen, Aufzentrifugieren oder Spin-coaten.

Der erfindungsgemäße Separator ist durch Auswahl des geeigneten Substrates und der aufzubringenden Schichtdicke in der Dicke variabel herstellbar. Bevorzugt liegt die Separatordicke zwischen 100 und 500 µm. Er läßt sich einfach und in gleichmäßiger Qualität erzeugen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren sind widerstandsfähig gegen das Durchwachsen von Lithiumdendriten, was eine längere Lebensdauer der Batterie und mehr Sicherheit bedeutet.

Außerdem ist der Batteriebau nun nicht mehr auf die flache Bauweise beschränkt. Es können z. B. auch Wickelzellen hergestellt werden.

Nachstehend wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Separators anhand eines Beispiels beschrieben.

Edelstahlgewebe

Von der Fa. Bückmann (Nr.: E 31 122) Dicke ca.: 80 bis 90 µm; Gewicht ca.: 16 mg/cm²

- zuschneiden
- entfetten
- in eine Vorrichtung einspannen

Suspension

- 750 g Aluminiumoxid der Fa. Alcoa (Nr.: N0713-10)
- 840 ml destilliertes Wasser werden ca.: 10 min lang mit einem Ultraschallhomogenisator behandelt, um Agglomerate zu zerschlagen.
- 150 µl Acetylacetone werden zugegeben, um spätere Agglomeratbildung zu unterdrücken. Diese Suspension wird vor jeder Tauchbeschichtung noch durch

Siebe gegossen (160, 80 und 40 μm), um eine möglichst agglomeratfreie Beschichtung zu erhalten.

Das Edelmetallgewebe wird durch Eintauchen in die Suspension beschichtet.

5

Sintern

Im Schutzgasofen werden die Separatoren in Inertgasatmosphäre bei 1000 bis 1100°C mind. 15 min lang gesintert.

10

Ergebnis

Die so entstandenen Separatoren sind abriebfest, flexibel und durchlässig. Sie sind ca. 150 μm dick und haben ein Flächengewicht von ca. 40 mg/cm^2 . Die Gesamtporosität der Separatoren beträgt ca. 35% (gemessen mit Quecksilber-Porosimetrie), und die Hauptporengröße in der keramischen Schicht liegt im Bereich zwischen 30 und 80 nm.

15

Die Fig. 1 und 2 zeigen einen erfindungsgemäßen Separator gemäß Beispiel im Querschliff (Vergrößerungen: Fig. 1: 130 : 1, Fig. 2: 648 : 1). Man erkennt deutlich, daß das Substrat vollständig mit Keramik belegt ist, so daß ein Durchwachsen von Dendriten nicht mehr möglich ist. Allein das Vorhandensein der offenen Poren der Beschichtung ermöglicht den ungehinderten Ionendurchtritt.

20

25

Patentansprüche

1. Batterie-Separator, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer darauf befindlichen Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Material des Substrates ausgewählt ist unter Metallen, Legierungen, Kunststoffen, Glas und Kohlefaser oder einer Kombination solcher Materialien und das Substrat vollständig mit einer porösen, elektrisch isolierenden, keramischen Beschichtung belegt ist.
2. Separator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein textiles Flachsubstrat, insbesondere ein Gewebe, Gelege, Gewirke, Filz oder Vlies, oder ein Lochblech oder ein Streckmetall ist.
3. Separator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Material aus mindestens einem binären Oxid und/oder einem ternären Oxid der Formel $A_xB_yO_z$ besteht.
4. Separator nach Anspruch 3, worin das oder die Oxide ausgewählt ist/sind unter Oxiden der III. und IV. Haupt- und Nebengruppe.
5. Separator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Material aus Aluminiumoxid gebildet ist.

30

35

40

45

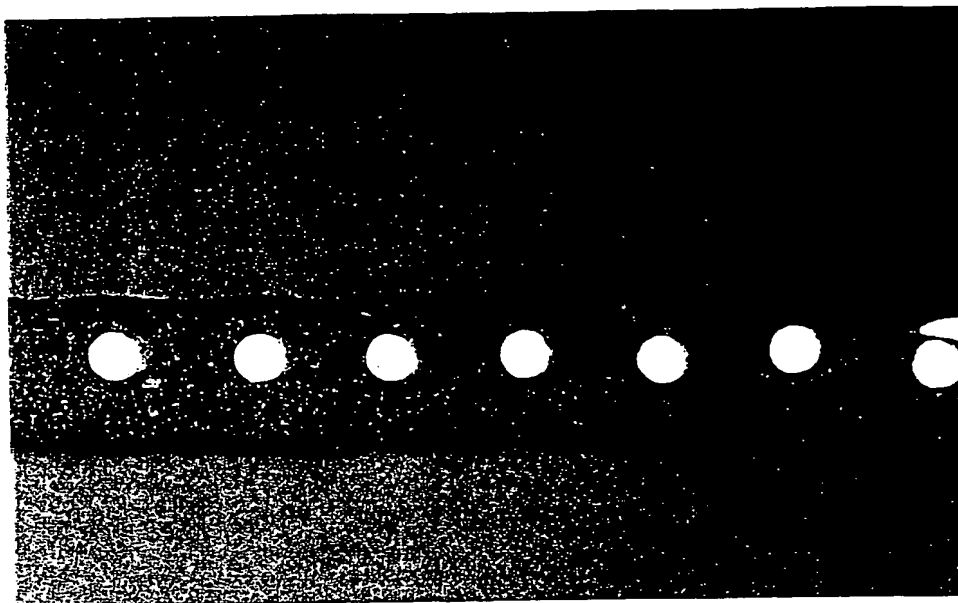
50

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65



Figur 1



Figur 2